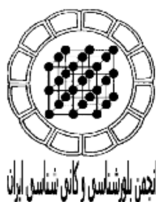
مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران

مقاله پژوهشی

سال سی ام، شمارۀ چهارم، زمستان ۱۴۰۱، از صفحۀ ۷۶۱ تا ۷۷۲



ساخت و بررسی برخی ویژگی‌های نانوکامپوزیت‌های نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم / اکسید گادولینیم

مهسا دولتخواه، مرتضی زرگرشوشتری*، منصور فربد

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز

(دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۲/۱۰، نسخه نهایی: ۱۴۰۱/۴/۲۸)

چکیده: در این پژوهش، نانوکامپوزیت‌های نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم / اکسید گادولینیم ساخته شده و برخی از ویژگی‌های آن‌ها بررسی گردید. نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم به روش ریزموج ساخته شدند و ویژگی‌های ساختاری، ریختاری، اپتیکی و آب‌گریزی- آب‌دوستی آن‌ها بررسی گردید. نانوکامپوزیت‌هایی با نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم و مقادیر مختلف ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد اکسید گادولینیم ساخته شد. ویژگی‌های این نمونه‌ها با پراش‌سنج پرتوی ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف‌سنج پراکندگی انرژی پرتوی ایکس و طیف‌سنج مرئی - فرابنفش بررسی شد. نتایج نشان دادند که نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم دارای فاز روتیل با ساختار چارگوشی و دارای طول میانگین حدود ۳۲ نانومتر هستند. نمونه‌های لایه‌ای از نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم، اکسید گادولینیوم (Gd_2O_3) و همچنین نانوکامپوزیت‌های مختلف به‌روش پوشش‌دهی چرخشی ساخته شد. زاویه تماس نمونه لایه‌ای از نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم حدود ۴۴ درجه بوده که نشان دهنده آب‌دوستی این نمونه است. نتایج همچنین نشان داد که نمونه نانوکامپوزیت نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم / اکسید گادولینیم آب‌دوستی کمتری دارد. گاف انرژی اپتیکی نانومیله تیتانیوم دی‌اکسید حدود ۲٫۹ الکترون‌ولت و برای نانوکامپوزیت‌ها با درصدهای مختلف گادولینیم اکسید تقریباً ثابت به‌دست آمد.

واژه‌های کلیدی: *نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم؛ نانوکامپوزیت؛ اکسید گادولینیم؛ آب‌دوستی؛ ریزموج؛ گاف انرژی اپتیکی؛ زاویه تماس.*

مقدمه

دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) در صنعت کاربرد بسیار گسترده‌ای دارد. پودر TiO_2 از نظر شیمیایی بی‌اثر است، در نور آفتاب رنگ خود را حفظ می‌کند و بسیار مات است. این ویژگی‌ها باعث می‌شود تا مواد شیمیایی خاکستری یا قهوه‌ای را که بیشتر پلاستیک‌های خانگی را تشکیل می‌دهند، به رنگ سفید خالص درخشانی تبدیل کند [۲،۱]. دی اکسید تیتانیوم که به آن تیتانیا نیز گفته می‌شود، ماده غیرآلی جامد سفید رنگی است که در برابر گرما پایدار، غیر قابل اشتعال و دارای قابلیت انحلال ضعیف است. براساس سیستم هماهنگ جهانی رده‌بندی و برچسب‌گذاری مواد شیمیایی (GHS) این ترکیب از مواد خطرناک محسوب نمی‌شود. اکسید تیتانیوم فلزی به‌طور طبیعی در چند نوع سنگ، شن و ماسه معدنی وجود دارد. دی-اکسید تیتانیوم در سه فاز بلوری روتیل، آناتاز و بروکیت دیده می‌شود. از این میان، فاز روتیل پایدارتر است و دو فاز دیگر، یعنی آناتاز و بروکیت، در اثر گرما به روتیل تبدیل می‌شوند. از نظر ساختار فضایی بلوری، فازهای روتیل و آناتاز چارگوشی هستند و بروکیت لوزی‌رخ است. یاخته‌های یکه بلوری در هر سه فاز، هشت وجهی‌های TiO_6 هستند. تفاوت این سه فاز در آرایش این هشت وجهی‌هاست [۳].

نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به‌دلیل پایین‌تر بودن انرژی سطحی در فاز شبه پایدار آناتاز نسبت به فاز روتیل، تمایل به تشکیل این فاز دارند. سطوح دی‌اکسید تیتانیوم در ساختار آناتاز خاصیت ضدعفونی کنندگی قوی دارند. این ویژگی

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۶۳۱۰۸۷۷۰، نمابر: ۰۶۱۳۳۳۳۱۰۴۰، پست الکترونیکی: zargar@scu.ac.ir

[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.4.14.4]
[DOI: 10.52547/ijcm.30.4.761]

باعث می‌شود که این ماده به‌عنوان یک مادۀ افزودنی در مصالح ساختمانی، برای مثال در پوشش‌های ضد بخار و پنجره‌های خود تمیزکننده استفاده شود. جالب است که این کاربردها تنها با استفاده از نور خورشید و آب باران و بدون استفاده از مواد شیمیایی ممکن می شوند؛ بنابراین مواد پوشش داده شده را می‌تواند به‌عنوان مواد سازگار با محیط زیست رده‌بندی کرد. از اوایل قرن بیستم، پژوهش‌های انجام شده پیرامون TiO_2 دو نقش متفاوت این ترکیب را نشان داده‌اند: نخست قابلیت اکسایش-کاهش ترکیب‌های جذب شده بر سطح آن و دوم تغییر ویژگی‌های سطح اجسام به‌حالت آب‌دوستی، زمانی‌که TiO_2 بر آن سطح قرار گیرد. ترکیب این دو نقش نوآوری‌های مختلفی از کاربرد TiO_2 در زمینه‌های گوناگون را موجب شده است.

سنتز نانومواد دی‌اکسید تیتانیوم به‌روش‌های مختلفی انجام می‌شود که هر یک نتایج مختلفی را در پی دارند. حتی در یک روش ویژه، استفاده از مواد اولیه با مقدارهای متفاوت می‌تواند منجر به تولید ذرات با اندازه‌های متفاوت شود. از این رو، هر روش ساخت را باید با توجه به کاربرد و شرایط موجود انتخاب‌کرد.

با توجه به بررسی‌های انجام شده در این زمینه، بیشتر مباحث پیرامون آب‌دوستی و یا آب‌گریزی در مورد مواد و کامپوزیت‌های سیلیکا و یا ترکیب آن با عناصر دیگر بوده است [۴-۶]؛ از این رو، در این پژوهش سعی یک ترکیب جدید کمتر کار شده، ساخته شد تا با استفاده از آن بتوان ویژگی آب‌دوستی تیتانیوم دی‌اکسید ساخته شده را تغییر داد.

مواد نانوساختار بر اساس محدودیت‌های هندسی به چهار دسته صفربعدی، تک‌بعدی، دوبعدی و سه‌بعدی تقسیم می‌شوند. لایه‌های نازک یا پوشش‌های سطحی از نانوساختارهای دوبعدی هستند. جنس و ضخامت دو عامل اثرگذار بر ویژگی‌های آن‌ها به شمار می‌روند. برخی مواد یک ویژگی چون رسانایی الکتریکی را ندارند، اما اگر ماده‌ای دارای رسانندگی (مثل ذرات فلزی) به آن‌ها اضافه شود، ماده مخلوط تولید شده می‌تواند ویژگی رسانایی داشته باشد. به این مواد، مادۀ مرکب یا کامپوزیت گفته می‌شود. کامپوزیت ممکن است شامل بیشتر از دو ماده باشد که هر یک از مواد می‌تواند یکی از ویژگی ها را تقویت کند. اگر دست کم یکی از جزءهای تشکیل‌دهنده‌ی کامپوزیت نانوساختار باشد، به آن نانوکامپوزیت می‌گویند [۷-۹].

اکسید گادولینیم با فرمول شیمیایی Gd_2O_3 از نظر ظاهری، پودر سفید بی‌بو است. این ترکیب دارای دو ساختار تک میل و مکعبی بوده که در دمای اتاق ساختار مکعبی پایدارتر است. تغییر فاز به ساختار تک میل در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد صورت می‌گیرد [۱۰]. اکسید گادولینیم در سطح فلز گادولینیم تشکیل می‌شود [۱۱].

مواد اولیه و روش آزمایش

برای ساخت نانومیله‌ها و نمونه‌های نانوکامپوزیت از محلول آمونیاک ۱٫۵ M و $TiCl_3$ هردو ساخت شرکت مرک آلمان، آب یون‌زدایی شده و اسید رقیق HCl استفاده شد.

نانومیله‌ها به روش ریزموج سنتز شدند. از سال ۱۹۸۶ تاکنون که از ریزموج برای تهیه مواد آلی استفاده شده، روش‌های آزمایشگاهی متفاوتی برای انجام این واکنش‌ها به‌کار رفته است. واکنش‌ها می‌توانند در فاز مایع و یا فاز جامد انجام شوند و در مقایسه با روش گرمادهی رایج، گرمادهی با ریزموج سرعت واکنش‌های شیمیایی را ۱۰ تا ۱۰۰۰ برابر افزایش می‌دهد که این در اثر توانایی ریزموج در بالا بردن دمای واکنش است [۱۲]. نخست ۲۰۰ میلی لیتر محلول آمونیاک ۱٫۵ M مولار تهیه شد و روی هم‌زن مغناطیسی قرار گرفت. در همین حال، ۲۰ میلی لیتر $TiCl_3$ با سرنگ به‌صورت قطره قطره و به آرامی به بشر دربردارنده محلول آمونیاک اضافه گردید که رنگ محلول از سیاه به آبی تیره تبدیل شد. حدود یک ساعت محلول روی هم‌زن مغناطیسی به‌هم خورده، و سپس به مدت ۱ساعت در معرض امواج صوتی قرار گرفت، که این بار رنگ محلول از آبی تیره به آبی روشن تبدیل شد. سپس از آن، محلول آماده شده به مدت ۲۰ دقیقه در دستگاه ریزموج با توان ۹۰۰ وات قرار گرفت. رنگ محلول در این مرحله کِرم کم‌رنگ شد. در پایان این زمان، همه محلول تبخیر شد و کف بشر را سطحی از ماده پوشاند که با اضافه کردن آب یون‌زدایی شده، محلول آمادۀ شست‌وشو با دستگاه فرامرکزگریزی با سرعت ۱۰ هزار دور در دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه رسوب‌گیری شد. شست‌وشو یک بار با آب یون‌زدایی شده و بار دوم با اسید رقیق HCl انجام شد. پس از شست‌وشوی بار دوم، محلول در کوره با دمای

۱۰۰ درجه سانتی‌گراد برای ۲۴ ساعت خشک شد و به صورت پودر در آمد و سپس در کوره ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴٫۵ ساعت کلسینه گردید. این بار، برای پخت نمونه، pH آن تغییر داده شد؛ برای این منظور، از پیش قرارگیری محلول در معرض امواج صوتی، pH آن اندازه گرفته شد که مقدار آن ۸٫۵ بود. سپس pH محلول با استفاده از اسید هیدروکلریک یک بار تا ۵ پایین آورده شد و بار دیگر با آمونیاک، تا ۱۱ بالا برده شد و تصاویر این نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی گرفته شد تا تغییرات ریخت آن بررسی گردد.

برای ساخت ۰٫۳ گرم نانوکامپوزیت نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم / اکسید گادولینیم ۲۰ درصد، نخست ۰٫۲۴ گرم نانومیلهٔ دی‌اکسید تیتانیوم با ۰٫۰۶ گرم اکسید گادولینیم (Gd_2O_3) ساخت شرکت مرک آلمان، با جرم مولی ۳۶۲٫۵۰ گرم بر مول و ۷۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدایی شده با هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شد. محلول پس از ۲۰ دقیقه بودن در معرض امواج صوتی، در اتوکلاو تفلون قرار داده شد. سپس اتوکلاو برای ۴ ساعت در کوره با دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. پس از خنک شدن، برای خشک کردن دوباره به‌مدت ۲ ساعت در کوره با دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. برای ساخت نانوکامپوزیت‌های دی‌اکسید تیتانیوم با ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد وزنی اکسید گادولینیم، این مراحل با جرم‌های مختلف از مواد اولیه تکرار شد.

برای محاسبه گاف انرژی اکسید گادولینیم، نانومیله دی‌اکسید تیتانیوم و نانوکامپوزیت‌های آن، نخست مقداری از هر یک با آب یون‌زدایی شده، به مدت ۵ دقیقه در معرض امواج صوتی قرار گرفت و طیف مرئی- فرابنفش آنها در گروه فیزیک دانشگاه شهید چمران اهواز گرفته شد. سپس، گاف انرژی مستقیم آنها از روش تاؤک محاسبه شد.

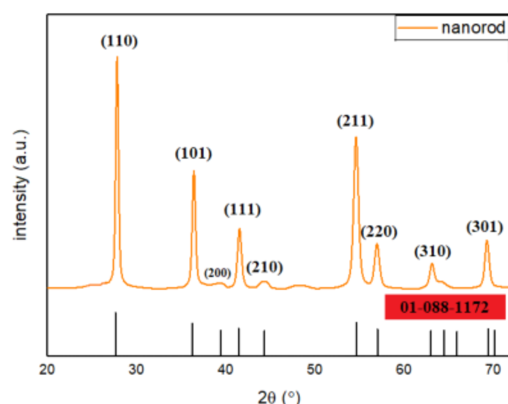
برای تهیه لایه نازک نمونه‌ها، از دستگاه لایه‌نشانی چرخشی ساخته شده در گروه فیزیک دانشکدهٔ علوم دانشگاه شهید چمران اهواز استفاده شد. حدود ۰٫۰۰۲ گرم مادهٔ مورد نظر با ۱ میلی‌لیتر آب یون‌زدایی شده مخلوط شد و ۵ دقیقه در معرض امواج صوتی قرار گرفت. با سرنگ چند قطره محلول روی لامی که پیشتر در دستگاه لایه‌نشانی چرخشی گذاشته شده بود، ریخته شد. دستگاه با چرخش حدود ۲۰ دور در دقیقه به مدت ۱۰ ثانیه محلول را به صورت لایه نازک یکنواخت روی لام پخش کرد و برای ۱۵ دقیقه درون کوره خشک شد.

برای بررسی ساختار نمونه‌ها از الگوهای پراش پرتوی ایکس (XRD)، برای عنصرسنجی از طیف پراکندگی انرژی پرتوی ایکس (EDX)، برای بررسی ریخت نمونه‌ها از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FESEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، و برای بررسی آب‌گریزی- آب‌دوستی آن‌ها از آزمون زوایه تماس (CA) و در آخر برای بررسی گاف انرژی نمونه‌ها از طیف سنجی مرئی-فرابنفش (UV-Vis) استفاده شد.

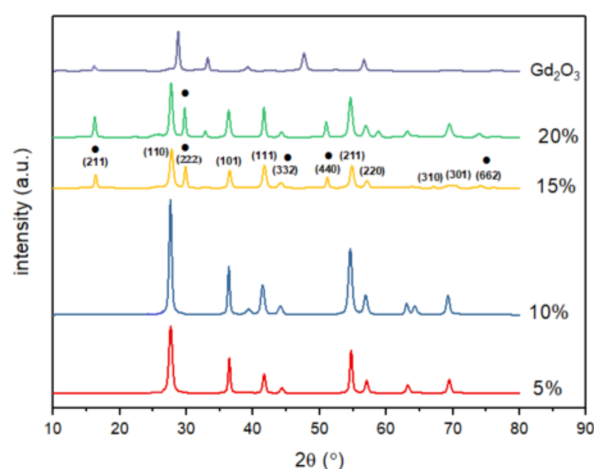
نتایج

نتایج پراش پرتوی ایکس

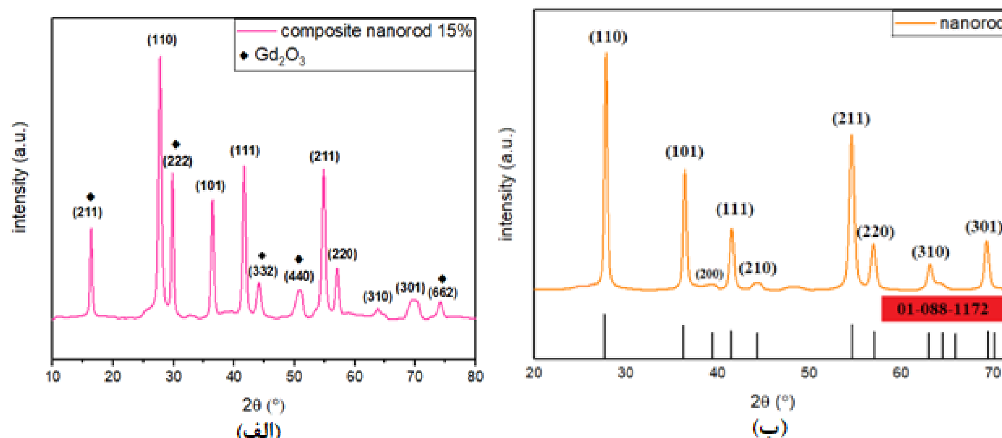
براساس نتایج به دست آمده از الگوهای XRD (شکل۱)، نانومیله‌های TiO_2 تهیه شده با دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد دارای فاز روتیل هستند. الگوی پراش پرتوی ایکس این نمونه در فاز روتیل با کارت استاندارد ۱۱۷۲-۰۸۸ تیتانیوم دی‌اکسید مربوط به ساختار چارگوشی و فاز بلوری روتیل همخوانی دارد. شکل ۲ الگوهای پراش پرتوی ایکس Gd_2O_3 و کامپوزیت‌های نانومیله‌های TiO_2 با درصدهای مختلف اکسید گادولینیم را نشان می‌دهد. در الگوهای پراش پرتوی ایکس، قلّه‌های اکسید گادولینیم در کنار قلّه‌های دی‌اکسید تیتانیوم ظاهر شده‌اند. در نمونه‌های ۵ و ۱۰ درصد، به‌علت کم بودن مقدار اکسید گادولینیم و دقت دستگاه XRD ، قله‌های اکسید گادولینیم در الگوی پراش ظاهر نشده‌اند، اما با افزایش درصد اکسید گادولینیم، این قله‌ها خود را نشان داده‌اند. با افزایش درصد Gd_2O_3، شدت قله‌ها افزایش می‌یابد. شاخص‌های میلر صفحات کامپوزیت‌ها (در اینجا از نانوکامپوزیت ۱۵٪ دی‌اکسید تیتانیوم / اکسید گادولینیم استفاده شده است.) با شاخص‌های میلر صفحات دی‌اکسید تیتانیوم مقایسه گردید که در شکل ۳ نتایج آن نشان داده شده و شاخص‌های میلر صفحات اکسید گادولینیم در کامپوزیت ۱۵٪ مشهود است.



شکل ۱ الگوی پراش پرتوی ایکس نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم با فاز روتیل به‌همراه شاخص‌های میلر کارت استاندارد JCPDS .



شکل ۲ مقایسه الگوهای پراش نانوکامپوزیت‌های نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم (فاز روتیل) با ۵ ،۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد اکسید گادولینیم با الگوی پراش اکسید گادولینیم.

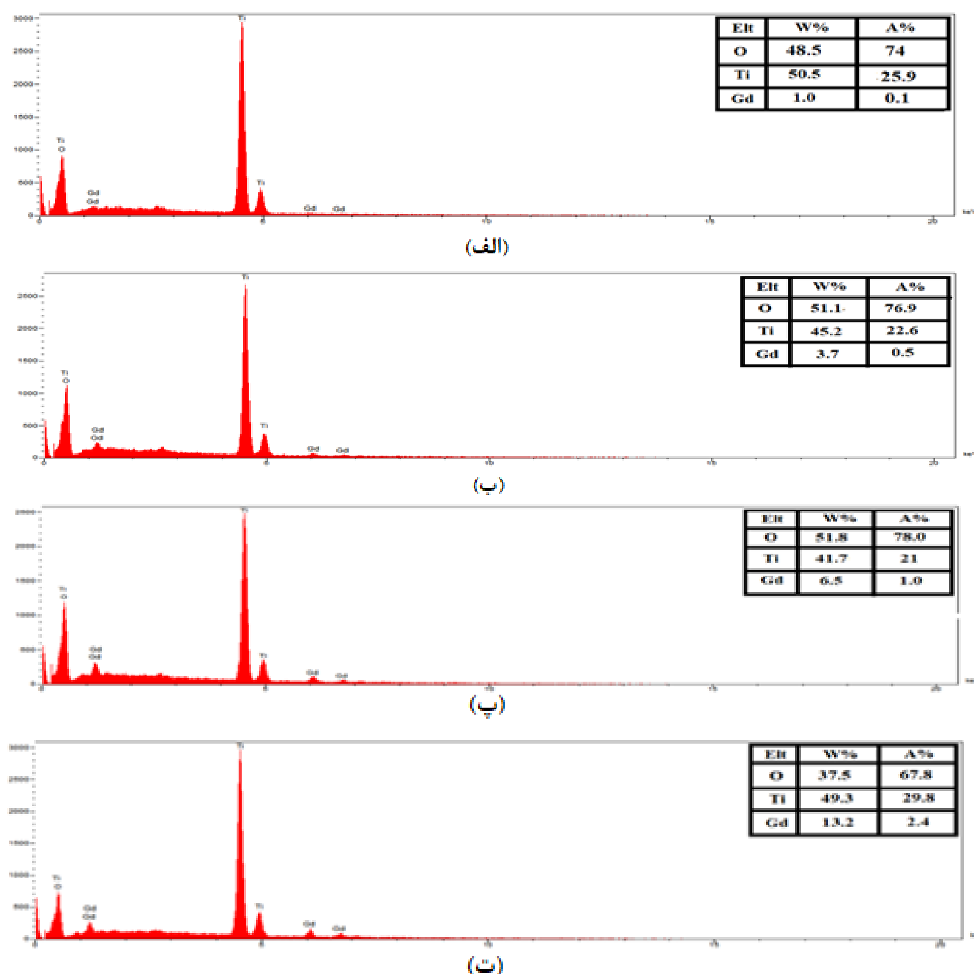


شکل ۳ مقایسه شاخص‌های میلر الف) نانوکامپوزیت نانومیله دی‌اکسید تیتانیوم با ۱۵٪ اکسید گادولینیم و ب) نانومیله دی‌اکسید تیتانیوم .

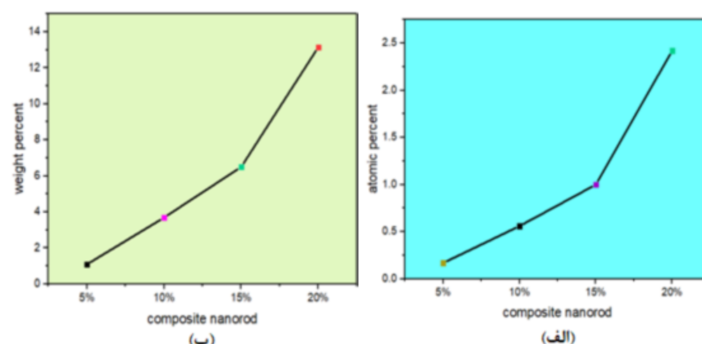
نتایج طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتوی ایکس

از کامپوزیت‌های نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم / اکسید گادولینیم ساخته شده آزمون پراکندگی انرژی پرتوی ایکس (EDX) گرفته شد. نتایج نشان دادند که درصد وزنی و اتمی اکسید گادولینیم در نمونه‌ها با توجه به افزایش اسمی اکسید گادولینیم، افزایش داشته است که نشان می‌دهد که کامپوزیت به خوبی تشکیل شده است. شکل ۴ طیف‌های EDX کامپوزیت‌های نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم / اکسید گادولینیم با

درصدهای مختلف اکسید گادولینیم را نشان می‌دهد. در شکل ۵، روند افزایشی مقدار گادولینیم در کامپوزیت‌های نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم / اکسیدگادولینیم دیده می‌شود. با توجه به مقایسه الگوهای XRD نمونه‌های کامپوزیت‌ها در شکل ۲ و هم‌چنین نتایج EDX در شکل ۵ که درصد وزنی و اتمی گادولینیم را به تفکیک نشان می‌دهند، می‌توان گفت که با افزایش درصد اکسید گادولینیم در کامپوزیت‌ها، درصد وزنی و اتمی و هم‌چنین قله‌های Gd_2O_3 در الگوهای پراش، افزایش یافته است. افزایش قله‌های Gd_2O_3 در الگوهای پراش به‌دلیل افزایش مقدار Gd_2O_3 در نمونه‌های کامپوزیت است.



شکل ۴ طیف‌های EDX نانوکامپوزیت‌های نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم با الف) ۵٪، ب) ۱۰ ٪، پ) ۱۵٪، ت) ۲۰٪ اکسید گادولینیم.



شکل ۵ مقایسه الف) درصد اتمی و ب) درصد وزنی گادولینیم در نانوکامپوزیت‌های نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم / اکسید گادولینیم.

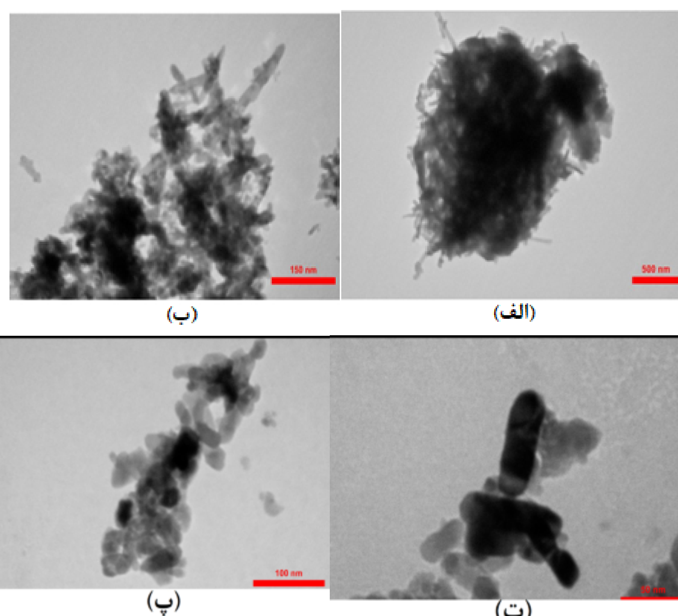
نتایج میکروسکوپ‌های الکترونی

توزیع، ریختار سطح و اندازه نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم و اکسید گادولینیم و ذرات موجود در نانوکامپوزیت‌های نانومیله-های دی‌اکسید تیتانیوم / اکسید گادولینیم با میکروسکوپ الکترونی بررسی شد.

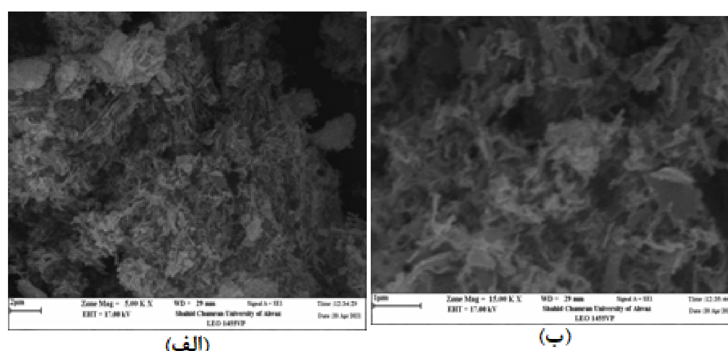
تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (شکل ۶)، نشان می-دهد که نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم تشکیل شده‌اند. میانگین طول این نانومیله‌ها که با نرم افزار دیجی‌مایزر با خطای ۳± نانومتر اندازه‌گیری شد،۳۲ نانومتر و میانگین عرض آنها ۱۹ نانومتر است.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (شکل ۷) نشان می‌دهد که نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم تشکیل شده‌اند.

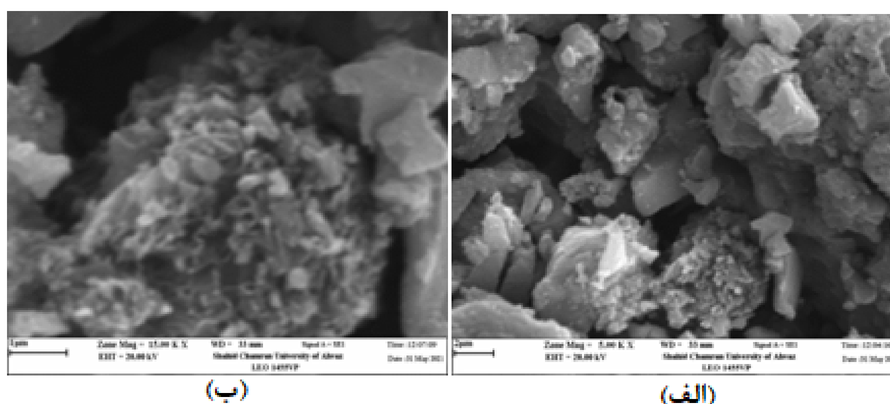
تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی نمونه‌های ساخته شده (شکل‌های ۸، ۹) نشان داد که تغییر pH بر ریختار نمونه‌ها اثر گذاشته و باعث تغییر شکل میله‌ای آن شده است. چنان که می‌دانیم در مراحل ساخت یک ماده در روش از پایین به بالا، نخست ذرات کوچک‌تر و سپس ذرات بزرگ‌تر ساخته می‌شوند؛ مقدار pH در این مرحله اثرگذار است. در مراحل ساخت هر ماده، برای ماده افزودنی یک حد حلالیت مشخص وجود دارد. به‌نظر می‌رسد که وقتی مقدار pH با ماده‌ای تغییر کند (مقدار آن از حد حلالیت کمتر یا بیشتر بشود) بر اندازه ذرات و ریختار نمونه اثر می‌گذارد. به‌طور کلی، مقدار pH می‌تواند بر اندازهٔ ذرات، توزیع اندازه، ریختار و ساختار مواد اثر گذار باشد [۱۴،۱۳]؛ پس ساخت نمونه با همان pH اولیه ۸/۵ انجام شد. شکل ۱۰ ساختار ذرات گادولینیم اکسید نشان را می‌دهد که ورقه‌ای بوده و یکنواخت هستند.



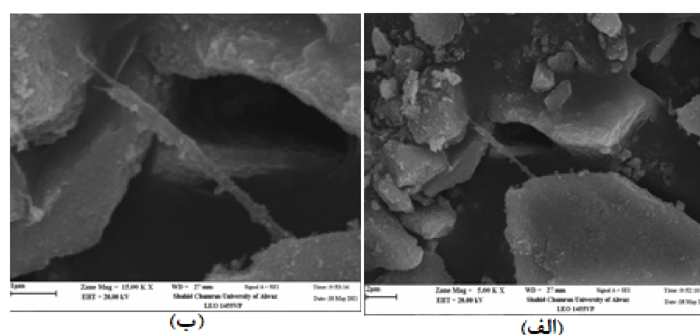
شکل ۶ تصاویر TEM نانومیله دی‌اکسید تیتانیوم در مقیاس‌های الف) ۵۰۰ نانومتر ، ب) ۱۵۰ نانومتر، پ) ۱۰۰ نانومتر و ت)۵۰ نانومتر.



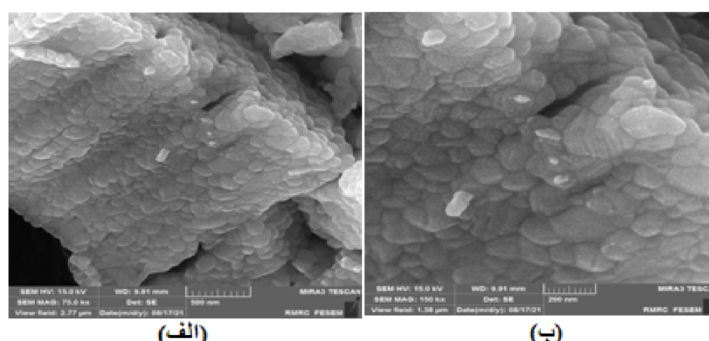
شکل ۷ تصاویر SEM نانومیله دی‌اکسید تیتانیوم در مقیاس‌های الف) ۲میکرومتر و ب) ۱میکرومتر.



شکل ۸ تصاویرSEM   pH نمونه دی‌اکسید تیتانیوم با ۵ در مقیاس‌های الف) ۲میکرومتر و ب) ۱میکرومتر..

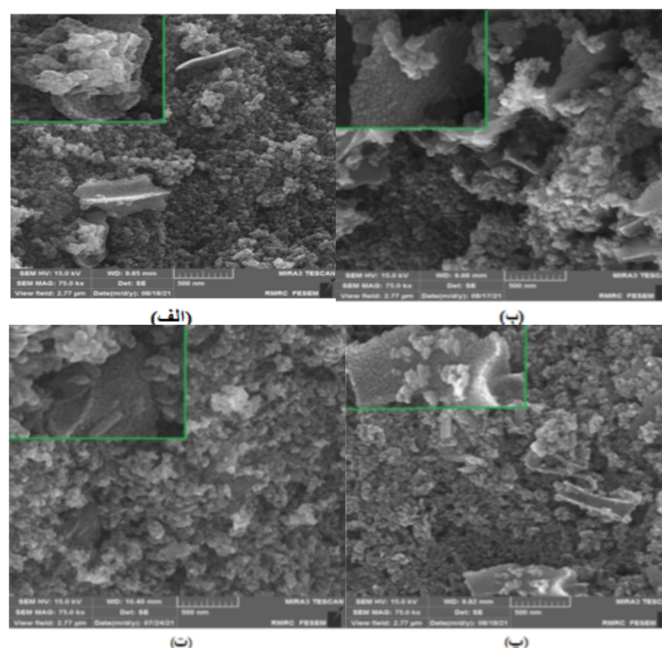


شکل ۹ تصاویر SEM نمونه دی اکسید تیتانیوم با pH ۱۱ در مقیاس‌های الف) ۲ میکرومتر و ب) ۱ میکرومتر.



شکل ۱۰ تصاویر SEM اکسید گادولینیم در مقیاس‌های الف)۵۰۰ نانومتر، ب)۲۰۰ نانومتر.

با مقایسه تصاویر نانوکامپوزیت‌ها گرفته شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی در شکل ۱۱ و تصاویر دی‌اکسید تیتانیوم و اکسید گادولینیم، می‌توان دریافت که نانومیله‌های کوچک دی‌اکسید تیتانیوم روی اکسید گادولینیم ورقه‌ای قرار دارند. با افزایش Gd_2O_3 در نانوکامپوزیت دی‌اکسید تیتانیوم / اکسید گادولینیم، اکسید گادولینیم ورقه‌ای در تصاویر افزایش یافته است و نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم روی این ورقه‌ها جای گرفته‌اند. میانگین اندازهٔ نانومیله‌ها با نرم افزار دیجی‌مایزر و براساس همه نانومیله‌های پخش شده در تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی اندازه‌گیری شد. از شباهت ذرات ورقه‌ای اکسید گادولینیم در تصاویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی نمونه اکسید گادولینیم و نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم در تصاویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی نمونه نانومیله دی‌اکسید تیتانیوم برای تشخیص نانومیله‌ها و ذرات در نمونه‌های کامپوزیت استفاده شد بر این اساس مشخص شد که با افزایش درصد اکسید گادولینیم، اندازه نانومیله‌های دی‌اکسید تیتایوم موجود در کامپوزیت‌ها تغییر چندانی نداشته و این تغییرات در گستره خطای اندازه‌گیری، یعنی ۳± نانومتر، است.



شکل ۱۱ FESEM نانوکامپوزیت های نانومیله های دی اکسید تیتانیوم/اکسید گادولینیم با لف) ۵٪، ب) ۱۰٪، پ) ۱۵٪ و ت) ۲۰٪ تصاویر اکسید گادولینیم در مقیاس ۵۰۰ نانومتر.

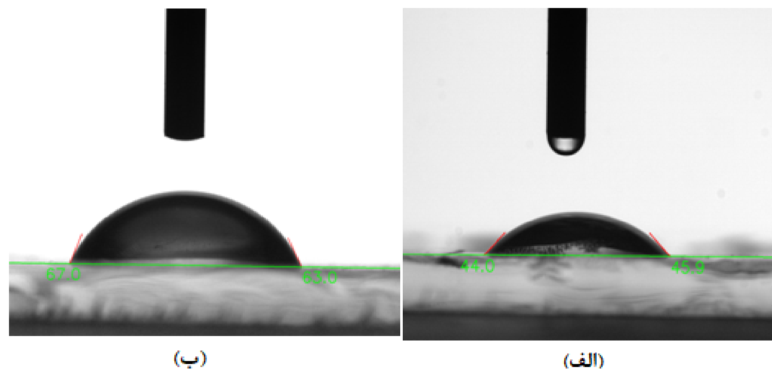
نتایج آزمایش زاویه تماس

از لایه‌های نازک TiO_2 و نمونه‌های نانوکامپوزیت، آزمون زاویه تماس با سطح گرفته شد. شکل‌های ۱۲ و ۱۳ تصاویر زاویه تماس نمونه‌ها را نشان می‌دهد. در جدول‌های ۱ و ۲ زوایای تماس نمونه‌ها با سطوح آورده شده است. دیده شد که با اضافه کردن درصدهای مختلف اکسید گادولینیم که زاویه تماس بیشتری از نانومیله‌های تیتانیوم دی‌اکسید داشت، ویژگی آب-دوستی نانوکامپوزیت‌های دی‌اکسید تیتانیوم/ اکسید گادولینیم کاهش یافت. برای بررسی زاویهٔ تماس نمونه‌ها با سطوح، چنان که گفته شد، نخست یک لایه نازک با روش لایه‌نشانی چرخشی روی بستر شیشه‌ای ساخته شد. این روش برای تهیهٔ لایه‌های نازک یکنواخت با ضخامت میکرومتر تا نانومتر استفاده می‌شود. در لایه نشانی چرخشی، ضخامت لایه نازک ارتباط مستقیمی با سرعت چرخش دارد و هرچه سرعت چرخش بیشتر باشد، لایه نازک‌تری تشکیل می‌شود [۱۵]. از جمله فواید این روش می‌توان به آسان و به نسبت ارزان بودن و تکرارپذیری آن اشاره کرد. از معایب اصلی این روش، اندزهٔ زیرلایه است. با افزایش اندازه، نازک شدن لایه دشوار می‌شود، زیرا چرخش با سرعت بالا دشوار است. هم‌چنین امکان وجود آلاینده‌ها (اکسیژن، رطوبت و غیره) وجود دارد. ساخت لایه-هایی با ضخامت‌های بسیار نازک (زیر ۱۰ نانومتر) با این روش ممکن نیست [۱۶]. ضخامت لایه و غلظت ذرات در آب‌گریزی و آب‌دوستی لایه‌های نازک اثرگذارند[۱۷]، اما در این پژوهش، تنها زاویهٔ تماس برای لایه‌های ساخته شدهٔ TiO_2 و نمونه‌های نانوکامپوزیت با شرایط یکسان اندازه گیری شد.

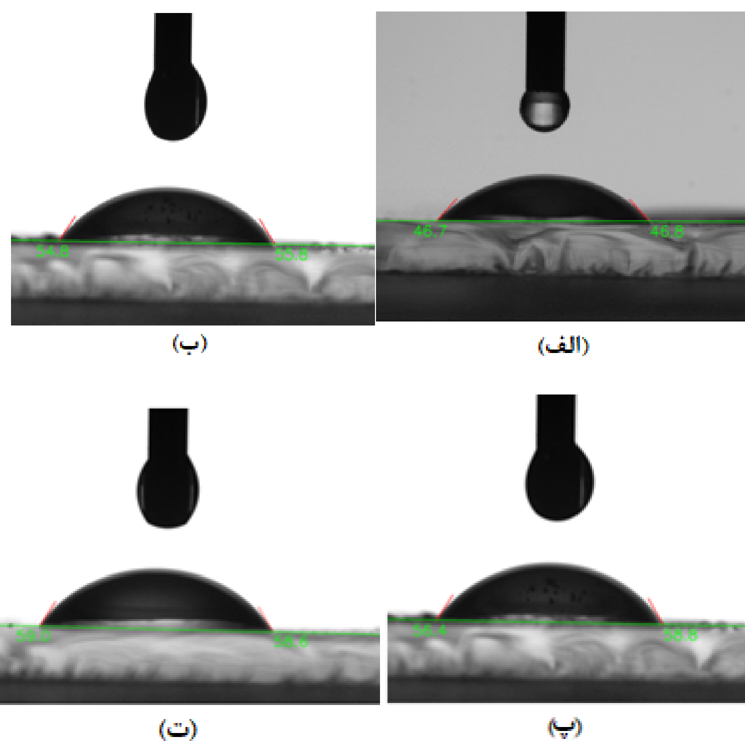
در این آزمون، به دلیل کامپوزیت شدن دو مادهٔ مختلف دیده شد که با اتصال سطوح انرژی دی‌اکسید تیتانیوم و اکسید گادولینیم (بیشتر با پیوندهای واندروالسی) گاف انرژی تغییر می‌یابد (شکل‌های ۱۴ تا ۱۷). با افزایش درصد اکسید گادولینیم در نانوکامپوزیت‌های نانومیله‌ای، مقدار جذب امواج توسط آن‌ها افزایش یافته است، اما برای مقدار گاف انرژی چنین نیست. برای مثال، در نمونه نانوکامپوزیت نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم / اکسید گادولینیم، با افزایش اکسید گادولینیم گاف انرژی کاهش یافته و با افزودن مقادیر بیشتر از اکسید گادولینیم، این کاهش بسیار کم و نامحسوس است. به-دلیل کامپوزیت شدن دو مادهٔ مختلف و اتصال سطوح انرژی دی‌اکسید تیتانیوم و اکسید گادولینیم، سرعت بازترکیب الکترون-حفره تشکیل شده کاهش یافته و در نتیجه لبهٔ جذب به‌سمت طول موج بلندتر و به‌بیان دیگر به انرژی کمتر انتقال می‌یابد. گفته می‌شود که گاف دی‌اکسید تیتانیوم به‌طور ظاهری کاهش یافته است.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.4.14.4]
[DOI: 10.52547/ijcm.30.4.761]

گاف انرژی دی‌اکسید تیتانیوم ۳٫۲ الکترون ولت گزارش شده است [۱۸] که با کامپوزیت کردن با پلی‌کربنات و افزایش نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم درون پلی‌کربنات گاف انرژی کامپوزیت کاهش یافت. در بررسی گاف انرژی نمونه‌ها، برای مثال برای نمونه ۵٪ با افزایش نانوذرات در کامپوزیت، گاف انرژی از ۴٫۳ الکترون‌ولت برای پلی‌کربنات به ۳٫۵ الکترون‌ولت کاهش می‌یابد.



شکل ۱۲ الف) زاویه تماس نانومیله دی‌اکسید تیتانیوم و ب) اکسید گادولینیم.



شکل ۱۳ زاویه تماس نانوکامپوزیت نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم با الف) ۵٪، ب) ۱۰٪، پ) ۱۵٪ و ت) ۲۰٪ اکسید گادولینیم.

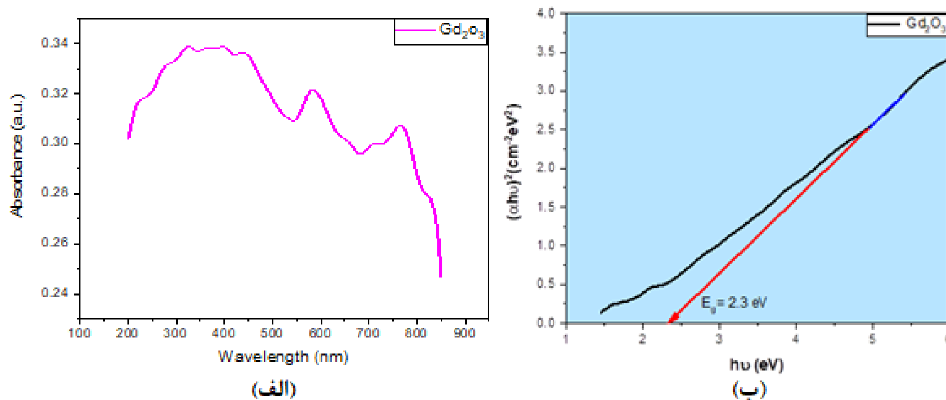
جدول ۱ زوایای سطوح تماس در نانومیله دی‌اکسید تیتانیوم و اکسید گادولینیم.

نمونه	زاویه تماس(۱)	زاویه تماس(۲)
نانومیله دی‌اکسید گادولینیم	۴۴٫۰	۴۵٫۹
اکسید گادولینیم	۶۷٫۰	۶۳٫۰

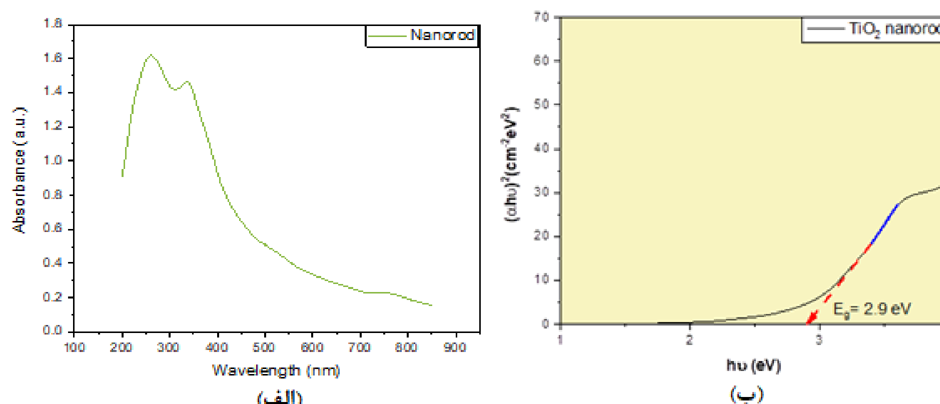
[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.4.14.4]
[DOI: 10.52547/ijcm.30.4.761]

جدول ۲ زوایای سطوح تماس در نانوکامپوزیت‌های نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم / اکسید گادولینیم.

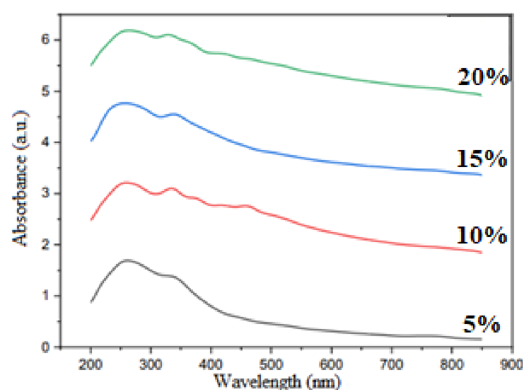
نمونه	زاویه تماس(۱)	زاویه تماس(۲)
٪۵	۴۶/۷	۴۶/۸
٪۱۰	۵۴/۸	۵۵/۸
٪۱۵	۵۶/۴	۵۶/۶
٪۲۰	۵۹/۰	۵۸/۶



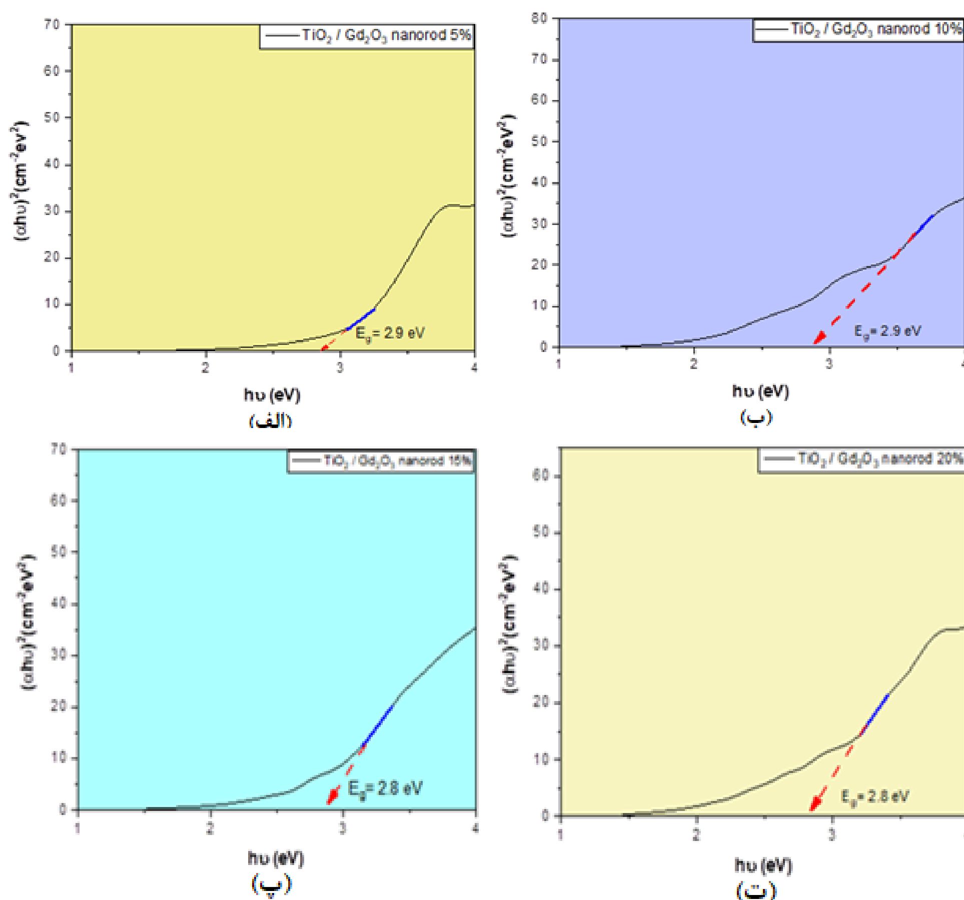
شکل ۱۴ الف) طیف جذب UV-vis اکسید گادولینیم و ب) نمودار تاؤک برای محاسبه گاف انرژی اکسید گادولینیم.



شکل ۱۵ الف) طیف جذب UV-vis نانومیله دی‌اکسید تیتانیوم و ب) نمودار تاؤک برای محاسبه گاف انرژی نانومیله دی‌اکسید تیتانیوم.



شکل ۱۶ مقایسه طیف‌های جذب UV-vis نانوکامپوزیت‌های نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم / اکسید گادولینیم.



شکل ۱۷ نمودارهای تاؤک برای محاسبه گاف انرژی نانوکامپوزیت نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم با الف) ۵٪، ب) ۱۰٪، پ) ۱۵٪ و ت)۲۰٪ اکسید گادولینیم.

برداشت

در این پژوهش، نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم با روش ریزموج ساخته شدند. نانوسیم‌های TiO_2 ، برای دست‌یابی به کارایی بالاتر در کاربردها نسبت به حالت توده‌ای برتری دارند. شکل‌های سیم‌گونه نه تنها سطوح بلوری بزرگ به‌وجود می‌آورند، بلکه مسیرهای محدود یک بعدی برای انتقال الکترون‌ها، فونون‌ها و فوتون‌ها را فراهم می‌کنند. برای مثال، الکترودهای بر پایهٔ نانوسیم‌های TiO_2 می‌توانند سطح گسترده مؤثری برای دریافت فوتون‌ها و یا الکترون‌ها ایجاد کنند. دی‌اکسید تیتانیوم یک ماده با ویژگی آب‌دوستی خوب بود. در این پژوهش ویژگی آب‌دوستی نانومیله‌های تیتانیوم دی‌اکسید با کامپوزیت کردن آن با اکسید تیتانیوم کاهش یافت. افزوده درصدهای مختلف Gd_2O_3 به این ماده، ویژگی‌های نوری و آب‌دوستی نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم را تغییر داد و به سمت ویژگی آب‌گریزی انتقال داد. هم‌چنین با کامپوزیت کردن نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم با اکسید گادولینیم، میانگین اندازه نانومیله‌ها تغییر چندانی نکرد، ولی گاف انرژی دچار تغییر جزیی با روند کاهشی نامحسوس شد. ویژگی های مواد مختلف را می‌توان با تغییر ساختار و تهیه کامپوزیت آن‌ها با مواد دیگر تقویت و یا تضعیف کرد و بسته به شرایط مورد نیاز، برای استفاده از آن ویژگی ها در کار بهره برد.

قدردانی

نویسندگان از دانشگاه شهید چمران اهواز برای حمایت از این پژوهش با پژوهانه به شماره SCU.SP1400.559 قدردانی می‌کند.

مراجع

[1] Li. Yan, J. Yan, W. Ding, Y. Chen, L. M. Pack, and T. Chen, *"Genotoxicity and gene expression analyses of liver and lung tissues of mice treated with titanium dioxide nanoparticles",* Mutagenesis 32 (1), 33-46 (2017).

[12] X. Wu, Q. Z. Jiang, Z. F. Ma, M. Fu, W. Shangguan, *"Synthesis of titania nanotubes by microwave irradiation"*, Solid State Communications, 136, 513-517 (2005).

[13] X. Zhao, J. Wang, X. Dong, X. Wang, G. Liu, W. Yu, L. Wang, *"Impact of pH on Morphology and Electrochemical Performance of LiFePO4 as Cathode for Lithium-ion Batteries"*, Integrated Ferroelectrics, 164(1), 98-102 (2015).

[14] N. M. Ganesan1, N. Muthukumarasamy, R. Balasundaraprabhu, T. S. Senthil, *"Effect of pH on the surface morphology and structural properties of TiO2 nanocrystals prepared by simple sol-gel method"*, Iranian Journal of Science & Technology, 38A(2), 187-191 (2014).

[15] Y. S. Bekir, A. Al-Sharafi and A. Haider, *"Self-Cleaning of Surfaces and Water Droplet Mobility",* Cambridge, MA, USA: Elsevier, 45-98 (2019).

[16] B. Azzedine, M. Chakaroun and A. Fischer, *"1—Organic semiconductors",* In Organic Lasers, Elsevier, 1-47 (2017).

[17] S. Wassila, N. Hfayedh, A. Megriche, M. Girtan and M. El Maaoui, *"Hydrophilic/hydrophobic and optical properties of B2O3 doped TiO2 sol-gel thin films: Effect of B2O3 content, film thickness and surface roughness",* M.Ch.Ph 215, 31-39 (2018).

[18] F. Jahantigh, M. Eskandari and M. B. Ghorayshi, *"The effect of titanium dioxide nanoparticles on the mechanical properties of polycarbonate for use industry",* scientific journal of nanomaterials 8 (27), 173-174 (1395).

[2] B. Daniel, *"A Guide to the Elements, Rev. Edition (Stwertka, Albert)",* (1999).

[3] X. Xiao, K. Ouyang, R. Liu and J. Liang, *"Anatase type titania nanotube arrays direct fabricated by anodization without annealing",* Applied Surface Science 255 (6), 3659-3663 (2009).

[4] M. Kajbafvala, M.Farbod, A. M. Ghalambor, *"Synthesis of TiO2 nanoparticles and doping of them with Lanthanides to improve the photocatalytic activity"*, M. S. Thesis, shahid chamran university, IR (2011).

[5] N. Yosefali, A. Reyhani, Z. Mortazavi, *"Synthesis of silver doped TiO2 nanostructures and their characterization for photocatalystic applications"*, M. S. Thesis, Imam Khomeini International university, IR (2016).

[6] M. Khademolrasol, M.Farbod, M. Zargar, *"The TiO2 Nanoparticles Synthesis and the Investigation of Their Photocatalytic Property"*, M. S. Thesis, shahid chamran university, IR (2009).

[7] O, K, M. Tanaka, J. Takeda, Y. Kawazoe, *"Nano-and micromaterials",* vol 9, New York, NY Springer (2008).

[8] Edelstein S., Alan R. C., Cammaratra, *"Nanomaterials: synthesis, properties and applications",* CRC press (1998).

[9] Jr. Poole, P. Charles, J. Frank, Owens, *"Introduction to nanotechnology",* John Wiley & Sons (2003).

[10] S. Cotton, *"Lanthanide and actinide chemistry 2006",* Wiley: Chichester, UK (2013).

[11] M. A. McDonald, K. L. Watkin, *"Investigations into the physicochemical properties of dextran small particulate gadolinium oxide nanoparticles",* Academic radiology 13 (4), 421-427 (2006).